

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-500383

(43) 公表日 平成8年(1996)1月16日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 1 0 C 3/06		6958-4H	
3/04	A	6958-4H	
D 0 1 F 9/145		7199-3B	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願平6-506230
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)5月24日
(85) 翻訳文提出日	平成7年(1995)2月21日
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 3 / 0 4 9 5 2
(87) 国際公開番号	W O 9 4 / 0 4 7 2 7
(87) 国際公開日	平成6年(1994)3月3日
(31) 優先権主張番号	9 3 4 , 9 8 6
(32) 優先日	1992年8月25日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)

(71) 出願人	アシュランド・オイル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ケンタッキー州41101, アシュランド, アシュランド・ドライブ2000
(72) 発明者	ハンクス, ロバート・スコット アメリカ合衆国オハイオ州45669, プロクターヴィル, ゲイリー・ドライブ アパートメント 3 ビー
(72) 発明者	フライリー, ボビー・キース アメリカ合衆国 ケンタッキー州 41101, アシュランド, ビバリー・プールバード 1533
(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素蒸留方法

(57) 【要約】

炭化水素混合物から低分子量成分を除くための改善されたワイブドフィルムエバポレーター (W F E) 法が開示される。この方法において、炭化水素材料の部分的酸化がW F E工程の前に行われる。炭化水素生成物の有意の悪化なしに蒸留のより速い速度が達成される。このような生成物は炭素繊維前駆体材料が含まれる。同様のより速い速度は当該部分酸化と共にまたは部分酸化なしに、より高い軟化点の炭化水素材料を加えることによって与えられる。

## 【特許請求の範囲】

1. より低軟化点の炭化水素材料からより高軟化点の炭化水素材料をWFE法によって製造する改善された方法であって、

前記WFE法の前に前記より低軟化点の炭化水素材料の少なくとも一部を部分的に酸化して、前記WFE法に影響する他の全ての因子は一定に保たれるときに、部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の前記WFE法のための速度がより低軟化点の炭化水素材料単独のものに対して増加するのに十分な程度にすることを改善点とする前記の方法。

2. 前記部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料が、

(a) 前記より低軟化点の炭化水素材料を酸化剤によって、前記酸化剤に適切な処理条件下で酸化すること；または

(b) 前記より低軟化点の炭化水素材料へ (a) からの前記酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の、ある量を混合することによって混合物を形成することによって製造され、

(a) または (b) からの生成物が、前記より低軟化点の炭化水素材料よりも修正ASTM D-3461に従って測定したより高い低軟化点を有し、そして前記より高い軟化点が前記WFE法の速度を有意に増加するのに十分である、請求項1に記載の改善された方法。

3. (a) の前記酸化剤が空気である、請求項2に記載の改善された方法。

4. 前記部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料が、修正ASTMD-3461に従って測定して、前記より低軟化点の炭化水素材料の軟化点の少なくとも2°F増加した軟化点を有する、請求項2に記載の改善された方法。

5. 前記部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の前記軟化点が、修正ASTM D-3461に従って測定して、少なくとも5°F増加する、請求項2に記載の改善された方法。

6. 前記部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の前記軟化点が、修正ASTM D-3461に従って測定して、少なくとも10°F増加する、請求項2に記載の改善された方法。

7. 前記部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料が、修正ASTM

D-3461に従って測定して、 $2^{\circ}\text{F} \sim 10^{\circ}\text{F}$ 増加した軟化点を有する、請求項2に記載の改善された方法。

8. (b)の前記酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の量が前記混合物の10~60体積%を占める、請求項2に記載の改善された方法。

9. 前記より低軟化点の炭化水素材料が石炭または石油由来のピッチである、請求項1に記載の改善された方法。

10. 前記より低軟化点の炭化水素材料が次の特性：

軟化点（修正ASTM D-3461による）： $105^{\circ}\text{C}$ より大

密度（バックマンピクノメーターによる）： $0.9 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ ,

$25^{\circ}\text{C}$ ；

コーキング値（ASTM D-2416による）： $40 \sim 70$ 重量%

引火点，COC（ASTM D-92による）： $250 \sim 375^{\circ}\text{C}$

灰分（ASTM D-2415による）： $0.1$ 重量%未満

トルエン不溶分（ASTM D-4072による）： $3 \sim 12$ 重量%

キノリン不溶分（ASTM D-2318による）： $0.5$ 重量%未満

硫黄（ASTM D-1552による）： $1 \sim 4$ 重量%

炭素： $72.8 \sim 109.2$ 重量%

水素： $4.8 \sim 7.2$ 重量%

を有することを特徴とする石油に基づくピッチである、請求項1に記載の改善された方法。

11. 前記より低軟化点の炭化水素材料の前記部分的な酸化が、前記より低軟化点の炭化水素材料へ、修正ASTM D-3461に従って測定したより高い軟化点を有する前記酸化されたより低軟化点の炭化水素材料のある量を混合することによって混合物を形成することから成り、前記量が前記WFE法の生産速度を増加するのに十分である、請求項10に記載の改善された方法。

12. 前記酸化された炭化水素材料の量が前記混合物の10~60体積%を占める、請求項11に記載の改善された方法。

13. 前記層が $0.01 \sim 0.1$ インチの厚さを有し、前記表面が $600^{\circ}\text{F} \sim 850^{\circ}\text{F}$ の範囲の温度にあり、そして $50 \sim 1000$ ミクロンHgの範囲の

圧力が前記層に加えられる、請求項1に記載の改善された方法。

14. 前記より高軟化点の炭化水素材料が次の特性：

軟化点（修正ASTM D-3461による）：少なくとも249℃；

灰分（ASTM D-2415による）：0.1重量%未満

トルエン不溶分（ASTM D-4072による）：20～40重量%

キノリン不溶分（ASTM D-2318による）：0.5重量%未満

コーキング値（ASTM D-2416による）：65～90重量%

ヘリウム密度（ベックマンピクノメーターによる）：1.251～1.32 g/cm<sup>3</sup>，25℃；

硫黄（ASTM D-1552による）：0.1～4重量%

炭素：90～95重量%

水素：3～7重量%

を有することを特徴とする繊維前駆体ピッチである、請求項10に記載の改善された方法。

15. 請求項1記載の方法に従って製造された、より高軟化点の炭化水素材料。

16. 請求項10記載の方法に従って製造された、より高軟化点の炭化水素材料。

17. 請求項14記載の方法に従って製造された、より高軟化点の炭化水素材料。

18. 請求項14記載のより高軟化点の炭化水素材料から製造された炭素繊維。

19. 請求項15記載のより高軟化点の炭化水素材料から製造された炭素繊維。

20. WFE法によってより低軟化点の炭化水素材料からより高軟化点の炭化水素材料を製造する改善された方法であって、

前記WFE法の前に、前記より低軟化点の炭化水素材料により高軟化点の部分的に酸化された炭化水素材料の一部を、部分的に酸化されたより低軟化点の炭化

水素材料の前記WFE法の速度がより低軟化点の炭化水素材料単独の速度に対して増加するのに十分な量加えることから成り、前記WFE法に影響する他の全ての因子は一定に保たれる、前記の方法。

21. 前記より低軟化点の炭化水素材料が次の特性：

軟化点（修正ASTM D-3461による）：105℃より大

密度（ベックマンピクノメーターによる）：1.1～1.4 g/cm<sup>3</sup>,

25℃；

コーキング値（ASTM D-2416による）：41.6～62.4 重量%

引火点，COC（ASTM D-92による）：249.6～374.4℃

灰分（ASTM D-2415による）：0.1 重量%未満

トルエン不溶分（ASTM D-4072による）：6.4～9.6 重量%

キノリン不溶分（ASTM D-2318による）：0.5 重量%未満

硫黄（ASTM D-1552による）：2～3 重量%

炭素：85～95 重量%

水素：5～7 重量%

を有することを特徴とする石油に基づくピッチである、請求項1に記載の改善された方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 炭化水素蒸留方法

## 関連出願への相互参照

1985年2月5日発行の米国特許第4,497,789号（代理人名簿番号39020US）は本発明の一般分野に関する。

## 発明の背景

## 1. 発明の分野

本発明は広く炭化水素物質の蒸留に関する。しかしさらに詳細には本発明は高沸点及び低沸点成分の混合物から成る炭化水素物質に関し、ここで混合物はASTM D-3461の修正（修正ASTM D-3461）に従って決定された200°F～600°Fの範囲の軟化点を有する。ASTM D-3461への修正は、鉛のボールの代わりの適切な寸法のステンレス鋼のボール、加熱室全体の窒素パージングの存在から成り、そして試験は180℃より高い温度に行われ得る。

本明細書及び請求の範囲を通じて軟化点は、他に特に述べない限り修正ASTM D-3461に従って決定された温度を意味することを意図される。

本明細書及び請求の範囲を通じて炭化水素材料は、水素4～16重量%；炭素が少なくとも80重量%、さらに好ましくは少なくとも85重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%；窒素0～3重量%；及び硫黄0～4重量%を有する材料を意味する。重量%は全て炭化水素材料の全重量に基づく。炭化水素材料は石油またはコールタールから誘導されたピッチでありことができる。

本明細書及び請求の範囲の目的のためのWFE法は、薄いフィルムを高温及び減圧にさらしてより低い分子量若しくはより容易に揮発される成分をより高い分子量若しくはより重い残留物から蒸発させる全ての方法を含む。WFE法はさらに狭義には、水銀（Hg）50～1000ミクロン、好ましくはHg100～950ミクロンの圧力を同時に与えながら加熱した表面に層を形成することを含む。加熱表面のための温度は一般に600°F～850°F、好ましくは650°F～800°F、そしてさらに好ましくは700°F～760°Fの範囲である。一般にこの層は0.01～0.1インチ、好ましくは0.02～0.05イン

チ

の範囲の厚さを有する。略号「WFE」はワイブドフィルムエバポレーター (wiped film evaporator) が1種のそのようなWFE法を実行するために使用できるので選ばれた。

## 2. 従来技術の説明

本発明は一般に炭化水素材料を扱うが、本発明はさらに詳細には、ピッチ状材料を1つの軟化点から他の軟化点に転化してそれらを適切な炭素繊維前駆体にすることに関する。本発明の炭化水素前駆体材料は好ましくは炭素繊維のメルトブローにおいて最も適切に使用される。メルトブローイング技術の例はMatsubaraへの米国特許第4, 285, 655号、Madamiへの4, 295, 809号、Hardingへの3, 825, 380号、及びSawranらへの4, 497, 789号中に見出すことができる。

ピッチの酸化は低分子種の、ピッチに基づく材料をより高い分子量およびより高い軟化点の材料へ転化するのに有用であることが知られている。このことは石油残留物から誘導された屋根材フラックスの場合には特に真実である。

Conocoはあるメソフェーズ前駆体の酸化が、メソフェーズ材料に熱ソーキングして転化できる材料につながることを報告している。このことは1990年1月9日発行のRomineらの米国特許第4, 892, 642号(表題:メソフェーズの製造方法)、及び1990年1月9日発行のFuらの米国特許第4, 892, 641号(表題:メソフェーズピッチの製造方法)中に報告されている。それぞれの特許において、実質的にメソフェーズピッチを含まない炭素質の供給原料が酸化的に反応性の散布ガスの存在下に高温に加熱される。酸化された等方性の炭質原料の引き続くヒートソーキング及び熱処理は実質的な量のメソフェーズを生ずると報告されている。

コールタールピッチのエアブローイング反応 1. 空気ブローイングによって変性されたピッチの特性 (Maedaら、Ext. Abst. Nineteenth Biennial Conference on Carbon、ペンシルバニア州University Park、180頁(1989年))との表

題の論文において、大阪ガス有限会社の調査は石油由来の炭質材料の空気ブローイングによって等方性のピッチが生成することを報告している。エアブローイン

グは石油由来の炭質材料の軟化温度及びコーキング値を上げる認められた手順として報告されている。従って、この手順は等方性の一般目的用炭素繊維のための前駆体ピッチを製造するために適切で望ましいと主張されている。

Ta Wei Fu及びManfred Katzの米国特許第4, 999, 099号は $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O_2$ 、ギ酸蒸気、及び／または塩酸蒸気より成る群から選択される酸化性成分と不活性ガスとを含む散布ガスを同時に通しながら炭素質の供給原料をメソフェーズ生成温度に加熱して、炭素繊維の製造に特に適していると報告されているメソフェーズピッチを製造する方法を開示する。この方法は散布ガスの結果としての部分的酸化及び揮発性成分の部分的除去を含む。散布ガスとピッチとの間の混合または相互関係を改善するいかなる方法も開示されていない。本発明と対照的に、099号の開示した目的はメソフェーズを造る。

1980年6月24日に発行のChwastiakの米国特許第4, 209, 500号は混合及びピッチを通る不活性ガスの通過を伴って、炭質原料を加熱する、高メソフェーズ含量のピッチの製造方法を開示する。

米国特許第3, 976, 729号及び4, 017, 327号（いずれもLewisらに発行）は炭質出発材料を熱処理すると同時に攪拌することを含む。Koppers Company Inc. のDE第2221707号及びDE第2357477号、特許出願には、等方性の炭素繊維の製造が開示されている。炭素繊維用の出発材料は最初に酸素で酸化され、そして次に真空蒸留されて非酸化のより低い沸点の成分が除去される。

本発明の目的の一つはWFE法が行われる速度を増加することである。WFE法は本発明において低軟化点の炭化水素材料の軟化点を増加するために使用される。例えば、ほぼ250°Fの軟化点を有する炭化水素材料はWFE法によってより低分子量のより揮発性の成分を除去してより高い軟化点の炭素繊維前駆体材料を製造するための成分を増加できる。そのような方法の例は1985年2月5日発行の米国特許第4, 997, 789（代理人名簿番号39020US）及び



1991年2月26日発行の4,996,037号に開示されている。

次の表Iにおいて特徴づけられるようなピッチをWFEにおいて処理して、安定化できる炭素繊維へのメルトブローイングに適した、表IIに示されるよう

な炭素繊維前駆体材料を製造することができる。同様に処理された他のピッチは表IIに記載のものの土範囲内の特性を生じる。

表 I		
商業的ピッチ (A-240) についての代表的分析		
試験	方法	代表値
軟化点 (°C)	修正ASTM D-3461	> 105°C
密度 g/cm <sup>3</sup> , 25°C	ヘンリマン ピクノメーター	1.23
コーキング値 (重量%)	ASTM D-2416	52
フラッシュ, C.O.C., °C	ASTM D-92	312
灰分 (重量%)	ASTM D-2415	< 0.1
トルエン不溶分 (重量%)	ASTM D-4072	8
キノリン不溶分 (重量%)	ASTM D-2318	< 0.5
硫黄 (重量%)	ASTM D-1552	2.5
炭素 (重量%)		91
水素 (重量%)		6
蒸留 (重量%)	ASTM D-2569	
0~270°C		0
270~300°C		0
300~360°C		2.45
比熱	計算値	
-5°C		0.271 cal/g
38°C		0.299 cal/g
93°C		0.331 cal/g
140°C		0.365 cal/g
粘度 (cP)	ブルックフィールド LTV粘度計 スピンダー #18	
RPM		
325°F 1.5		2734
350°F 1.5		866
375°F 1.5		362
400°F 3.0		162

表 I I		
炭素繊維前駆体材料の特性		
特性	ASTM試験番号	値
軟化点	修正ASTM D-3461	少なくとも249
トルエン不溶分(重量%)	D-4072	20~40
コーキング値(重量%)	D-2416	65~90
ヘリウム密度(g/cm <sup>3</sup> )	※	約1.25~1.35
硫黄(重量%)	D-1552	0.1~4.0
炭素(重量%)		90~95
水素(重量%)		3~7
灰分	ASTM D-2415	<0.1
キノリン不溶分(重量%)	ASTM D-2318	<0.5
※ヘッグマンピクノメーターで測定(g/cm <sup>3</sup> 25°C)		

従って、商業的に有用な速度で均一な軟化点の炭化水素材料を高い収率で製造する方法を提供することが本発明の目的の一つである。米国マサチューセッツ州のWalthamのArtisan Industries, Inc. または米国ニューヨーク州のRochesterのSoybron Corporationの部門のThe Pfauder Co. によって販売されるもののようなWFEについて本発明で達成できる商業的に有用な処理量は少なくとも3 lb/時/ft<sup>2</sup>、好ましくは少なくとも5 lb/時/ft<sup>2</sup>、そして最も好ましくは少なくとも7 lb/時/ft<sup>2</sup>である。

A-240のような材料をメルトブローイングまたは溶融紡糸のために有用な炭素繊維前駆体原料へ転化できる速度を増加することが本発明の他の目的である。1982年12月3日発行提出の米国特許第4,497,789号(代理人名簿番号3902OUS)に、A-240ピッチ及びほぼ250°Fの軟化点を有する特徴のピッチを450°F~530°Fの範囲の軟化点を有する材料へ転化するいくつかの方法が開示される。炭素繊維前駆体原料を製造するための好ましい方法はWFEの使用を含む。メルトブローイングできる炭素繊維前駆体材料を製造するためのWFEの使用は1991年2月26日発行の米国特許第4,996,037号に開示される。

250°Fの軟化点の等方性ピッチを採用し、そしてそれをWFE法に導入す

れば、WFEからの生産速度はおおよそ3~5 lb/時/ft<sup>2</sup>である。従って、ピッチをWFEと組み合わせてより高い軟化点へ加工できる速度を増す方法を見つけることが望ましい。

本開示を基礎として明らかにされるこれらの及び他の目的は本発明の方法によって達成できることが分かった。

#### 発明の概要

##### 1. 発明の一般的説明

我々は、WFE法の速度において測定し得る増加を観察するためには、酸化されたピッチ及び実質的に酸化されていないピッチから成る混合物中において、酸化されていないピッチ単独の軟化点よりも2° F軟化点が増加した実質的に酸化されたピッチが通常必要であることを見出した。明らかに、酸化されたピッチの体積画分が増加するにつれ、そして/または酸化されたピッチの画分の軟化点が増加するにつれ、WFE法が実行できる速度が増加する。本発明の理解の目的のために重要でありかつ驚くべきことは、もしあまりに酸化されると探究されるピッチ繊維前駆体材料はメルトブローイング法に必要で適切な特性を有しない場合がある。何かがメルトブローのダイ中で加工されるピッチに添加されたときはいつでも、そのような添加は製造される繊維に劇的で不利な影響を有し得ることを認識することが重要である。

我々は、WFE法におけるその加工速度をメルトブロー法でそれから製造される繊維への悪影響なしに増加するように、等方性のピッチを部分的に酸化することが可能であることを見出した。

本発明の一例は次のことを含んで成る：炭化水素を最初に酸化してその軟化点を230°~280° Fの範囲から他の250°~300° Fの範囲に増加する。続いてこの酸化された材料の一部を、この材料またはそれと相溶性の材料のいずれかのうちの酸化されていない部分を十分に混合し、混合物を形成してそれをWFEに通す。本発明の驚くべきそして予期されない利点は、材料がWFEを通ることができる速度が収率の損失なしに実質的に増加できることである。重量百分率の収率は本方法で変化しないが、炭素繊維前駆体として適切な炭化水素種を得ることができる速度が驚異的にそして劇的に増加する。すなわち、WFE中の

滞

留時間が、炭素繊維前駆体材料またはそれからつくられる製品の質を損なうことなく実質的に減少する。

初期または出発等方性ピッチを部分的に酸化する多くの方法が本技術分野で公知である。しかし、有用であるためにはそのような酸化によって得られた軟化点が $\pm 5^{\circ}\text{F}$ 以下、好ましくは $\pm 2^{\circ}\text{F}$ 未満、理想的には $\pm 1^{\circ}\text{F}$ 以下の平均標準偏差に制御できるべきである。そのような部分的に酸化された等方性ピッチは好ましくはさらに加工することなく直接WFE法へ移すことができる。代わりに、そして本発明の範囲内の方法では、初期または出発等方性ピッチの一部を酸化し、そして次にブレンドまたは混合することによってそのような酸化された等方性のピッチを、そのような混合物をWFE法を通す前に初期等方性ピッチ中に酸化されたブレンド成分として分布させる。少なくとも1つの酸化されたブレンド成分及び初期若しくは出発等方性ピッチを含んで成る混合物が実施例においてさらに詳細に議論される。酸化されたブレンド成分少なくとも10～60体積%及び初期等方性ピッチ90～40重量%を含んで成る混合物が本発明に特に適している。

## 2. 本発明の実用性

広く、本発明はWFE法によって達成し得る生産速度を増加することに関する。

本発明の重要な特徴として、ピッチー繊維前駆体材料は石炭または石油ベースのピッチから製造される。本発明に適したピッチ繊維前駆体材料はメルトプロローイングに適するように意図されており、従ってあるしつかりした拘束を満たさなければならない。本発明に最も適した等方性のピッチはSawranらへの米国特許第4,497,789号中に開示されている。従来の文献に記述される等方性ピッチは安定化及び炭素化を容易にするために好ましくは十分なアルファ及びベータ炭素を有している。芳香族核上のアルファ及びベータアルキル炭素の損失を最小化するために、WFE法が採用される。さらに、本発明の好ましい等方性ピッチ（加工前及び後）は5重量%未満、さらに好ましくは2重量%未満、理想

的には1重量%未満のメソフェーズを有する。驚いたことにそして予期せずに我々は、酸化によってWFE法における等方性ピッチから揮発性成分を除去できる

速度を増加でき、そしてアルファ及びベータ脂肪族炭素の激しい損失なくピッチの軟化点を増加できることを発見した。WFE法についての処理量の好ましい測定方法はWFE法において入手できるフィルム表面積の関数として処理量を標準化することである。これは、フィルムまたは層が生じる表面積が増加するにつれてWFE法が増加した処理量を有することを考慮に入れたものである。例えば、約0.03インチの厚さを有する初期層を生じる13.4平方フィートの加熱表面を有するWFEは56 lb/時の範囲の炭素繊維前駆体材料製造速度を有することが発見された。しかし、等方性ピッチ供給材料を軟化点240°Fから約275°Fへ少なくとも部分的に酸化した後、70%の酸化されていない等方性ピッチとブレンドした時、炭素繊維前駆体材料のWFE法の製造は90 lb/時に増加した。

一般に、ピッチが酸化されるときはいつでも、修正ASTM D-3461に従って測定された軟化点の増加が観察される。

我々は、初期等方性ピッチが部分的に酸化されてその軟化点が少なくとも2°F、好ましくは少なくとも10°F、そしてさらに好ましくは少なくとも20°F、そして一般には2°F~30°Fの範囲で増加した場合には、そのように部分的に酸化されたピッチはそのような処理前に少なくとも部分的に酸化されていない場合よりも（開示に記述、定義されるように）さらに迅速に加工できることを我々は発見した。

しかし、利益を減ずる点が存在する。もしあまりに多くの酸化がなされると、そのときはその部分的に酸化されたピッチ材料はもはやピッチ繊維前駆体材料として適切ではない。本発明について驚きでありそして興味あることは、WFE法の後に繊維前駆体材料として適切であるために、最初に等方性ピッチにおいて実行できる酸化の量が存在することである。過度の酸化はWFE法の処理量を改善し得るが、WFE法の後に製造される最終材料の粘度によって、メルトブローイングまたは溶融紡糸用のピッチ繊維前駆体材料としての使用に不適切になる。炭

素繊維前駆体材料を製造するために適切な等方性ピッチの450°Fにおける熔融粘度は50 cP~300 cPの範囲である。

この適切に酸化された等方性ピッチ材料は、表Iに示すように単独または酸化

されていない等方性ピッチと混合されているかのいずれかで、メルトブローできる炭素繊維前駆体材料のWFEによる製造を実質的に増加する供給原料を得ることを発見した。「実質的に」とは、「測定し得る」ことを意味し、そして好ましくは少なくともWFE法の速度の1%の増加、そしてさらに好ましくは少なくとも2~100%の増加を意味する。

本明細書及び請求の範囲において重量（または体積）百分率が述べられる時はいつでも、重量（または体積）百分率は全組成物を基準とする。混合物の場合は、体積百分率が明確に示されていない限り混合物の全重量に基づく。選択された適切な部に依存して合計で100を超える重量百分率が存在する場合は、そのような組成物は本発明のために意図する範囲外である。

#### 実施例

本発明に適した、等方性のピッチを酸化する方法は次のものを含んで成る。250°Fの軟化点の熔融WFEピッチ供給原料のスリップ流れ（slip stream）をプラグ流れ酸化反応器にポンプ輸送した。反応器は気体及び液体系の効率的な混合のために特に設計された静的混合要素を含む。反応器の長さとして直径はほぼ20分間の液体滞留時間、及び少なくとも0.07 ft/秒の液体速度を維持するように成形されている。

加熱空気を反応器入口で液体流れ中に分散させた。ピッチ供給原料のポンドあたり、ほぼ1標準立法フィートの空気を導入した。次のパラメーターは熔融ピッチ供給原料の効率的で制御された酸化に特に効果的であると発見された。

反応器温度（°F）：500~650

反応器圧力（psi）：10~90

反応器を出るとき、そしてWFE装置に入る前に、295°Fの軟化点の熔融され酸化されたピッチは廃ガスから分離され、そして250°Fの軟化点の熔融WFEピッチ供給原料と組み合わせられて、酸化されていないピッチ中に酸化ピッ

チが全体に混合された30重量%ブレンドを形成する。匹敵するWFE操作パラメーターで、このブレンドされた供給原料は炭素繊維前駆体ピッチの製造速度を酸化されていないピッチ単独のものに対してほぼ60%（すなわち、 $4.2 \text{ lb/時/ft}^2$ から $6.7 \text{ lb/時/ft}^2$ へ）増加できる。

#### 変型

議論した特定の組成物、方法または態様は本明細書によって開示された発明の単なる例示であることを意図している。これらの組成物、方法または態様の変法は本明細書の教示を基に、本技術分野の当業者に容易に明らかであり、そしてそれらは本明細書中に開示された発明の一部として含まれることが意図される。さらに本発明によって、他の添加剤が炭化水素原料に添加されてその酸化特性をさらに改善し得ることも期待される。例えば、に対して1980年3月11日発行のD. D. Carlosの米国特許第4,192,812号；1980年4月22日発行のD. D. Carlosの米国特許第4,199,431号；1982年6月24日発行のR. H. Womblesらの米国特許第4,456,524号及び1985年10月1日発行のD. D. Carlosの米国特許第4,544,411号に記述される分枝鎖炭化水素及び他の材料は炭化水素種の酸化を触媒することが公知である。この態様の他の変法は分子酸素以外の物質を酸化剤として加えることから成る。適切で可能な酸化剤の例は窒素酸化物、オゾン、及び硝酸等のようなニトレートである。本発明の他の変型はポリエチレンまたはポリプロピレンのようなポリマーを本発明において製造される炭素繊維前駆体材料に加えることである。そのような添加は、材料が炭化水素材料をWFE内に導入するすぐ前に加えられるので、酸化前または酸化に続いて起こる。望ましくはないが、可能な変型はWFE内の処理に続いて（ただし、溶融紡糸またはメルトブローイングの前）ポリエチレンまたはポリプロピレンを導入することである。好ましい混合方法は押出機による。本発明によって期待される他の方法はWFE法の代わりに熱可塑性材料の脱ガスに適切な脱蔵（devolatilizing）スクリーフィーダーを使用して脱ガス押出機の処理量を増加することである。本発明の他の変法において、静的ミキサー以外のミキサーが、それらがA-2

40 様ビッチ全体に分散された必要量の微小な泡を製造することを条件に、使用できる。

本明細書中で引用した特許または他の文献に対してなされた参照は、そのような特許または文献が明らかに参照によって本明細書中に組み入れられることを意図し、そのような特許または文献内に引用された特許または他の文献の参照物を

含む。

温度、圧力または組成のような方法のパラメーターの明示の範囲は、それぞれの方法パラメーターと関連する全ての明示の範囲、並びに全てのそのような明示の範囲内の全ての範囲のそれぞれのそのような方法パラメーターのためのそれぞれ及び全ての値を本明細書中に明確に組み込むことを意図する。例えば、 $0^{\circ}\text{F}$  ~  $212^{\circ}\text{F}$  の温度範囲は、 $0^{\circ}\text{F}$  ~  $212^{\circ}\text{F}$  の温度範囲内にある  $50^{\circ}\text{F}$  のような全ての温度、及び  $0^{\circ}\text{F}$  ~  $212^{\circ}\text{F}$  の温度範囲内にある  $50^{\circ}\text{F}$  ~  $75^{\circ}\text{F}$  のようなすべての範囲を含むことを意図する。



【手続補正書】特許法第184条の7第1項

【提出日】1993年11月18日

【補正内容】

原翻訳文の請求の範囲と差し替える

請求の範囲

1. より低軟化点の炭化水素材料からより高軟化点の炭化水素材料をWFE法によって製造する方法において、

前記WFE法の前に前記より低軟化点の炭化水素材料の少なくとも一部を部分的に酸化して、前記WFE法に影響する他の全ての因子が一定に保たれるときに、部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の前記WFE法のための速度がより低軟化点の炭化水素材料単独のものに対して増加するのに十分な程度にすることを改善点とする前記の方法。

2. 前記部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料が、

(a) 前記より低軟化点の炭化水素材料を酸化剤によって、前記酸化剤に適切な処理条件下で酸化すること；または

(b) 前記より低軟化点の炭化水素材料へ(a)からの前記酸化されたより低軟化点の炭化水素材料のある量を混合することによって混合物を形成することによって製造され、

(a) または(b)からの生成物が、前記より低軟化点の炭化水素材料よりも修正ASTM D-3461に従って測定したより高い低軟化点を有し、そして前記より高い軟化点が前記WFE法の速度を有意に増加するのに十分である、請求項1に記載の改善された方法。

3. (a) の前記酸化剤が空気である、請求項2に記載の改善された方法。

4. (b) の前記酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の量が前記混合物の10～60体積%を占める、請求項2に記載の改善された方法。

5. 前記より低軟化点の炭化水素材料が次の特性：

軟化点（修正ASTM D-3461による）：105℃より大

密度（ベックマンピクノメーター（による））：0.9～1.5 g/cm<sup>3</sup>

，25℃；

コーキング値 (ASTM D-2416による) : 40~70重量%

引火点, C O C (ASTM D-92による) : 250~375℃

灰分 (ASTM D-2415による) : 0.1重量%未満

トルエン不溶分 (ASTM D-4072による) : 3~12重量%

キノリン不溶分 (ASTM D-2318による) : 0.5重量%未満

硫黄 (ASTM D-1552による) : 1~4重量%

炭素 : 72.8~109.2重量%

水素 : 4.8~7.2重量%

を有することを特徴とする石油に基づくピッチである、請求項1に記載の改善された方法。

6. 前記より低軟化点の炭化水素材料の前記部分的な酸化が、前記より低軟化点の炭化水素材料へ、修正ASTM D-3461に従って測定したより高い軟化点を有する前記酸化されたより低軟化点の炭化水素材料のある量を混合することによって混合物を形成することから成り；前記量が前記WFE法の生産速度を増加するのに十分であり；前記酸化された炭化水素材料の量が前記混合物の10~60体積%を占め；そして、前記層が0.01~0.1インチの厚さを有し、前記表面が600°F~850°Fの範囲の温度にあり、そして50~1000ミクロンHgの範囲の圧力が前記層に加えられる、請求項5に記載の改善された方法。

7. 前記より高軟化点の炭化水素材料が次の特性：

軟化点 (修正ASTM D-3461による) : 少なくとも249℃；

灰分 (ASTM D-2415による) : 0.1重量%未満

トルエン不溶分 (ASTM D-4072による) : 20~40重量%

キノリン不溶分 (ASTM D-2318による) : 0.5重量%未満

コーキング値 (ASTM D-2416による) : 65~90重量%

ヘリウム密度 (ベックマンピクノメーターによる) : 1.25~1.32g/cm<sup>3</sup>

, 25℃；

硫黄 (ASTM D-1552による) : 0.1~4.0重量%

炭素：90～95重量%

水素：3～7重量%

を有することを特徴とする繊維前駆体ビッチである、請求項10に記載の改善された方法。

8. 請求項1または5または7記載の方法に従って製造された、より高軟化点の炭化水素材料。

9. 請求項15記載のより高軟化点の炭化水素材料から製造された炭素繊維。

10. WFE法によってより低軟化点の炭化水素材料からより高軟化点の炭化水素材料を製造する改善された方法であって、

前記WFE法の前に、前記より低軟化点の炭化水素材料により高軟化点の部分的に酸化された炭化水素材料の一部を、前記WFE法に影響する他の全ての因子は一定に保たれるときに、部分的に酸化されたより低軟化点の炭化水素材料の前記WFE法の速度がより低軟化点の炭化水素材料単独の速度に対して増加するのに十分な量加えることから成る、前記の方法。

【手続補正書】特許法第184条の8

【提出日】1994年5月26日

【補正内容】

原翻訳文の明細書及び請求の範囲と差し替える

明細書

炭化水素蒸留方法

関連出願への相互参照

1985年2月5日発行の米国特許第4,497,789号（代理人名簿番号39020US）は本発明の一般分野に関する。

発明の背景

#### 1. 発明の分野

本発明は広く炭化水素物質の蒸留に関する。しかしさらに詳細には本発明は高沸点及び低沸点成分の混合物から成る炭化水素物質に関し、ここで混合物はAS

TM D-3461の修正(修正ASTM D-3461)に従って決定された93~316℃(200°F~600°F)の範囲の軟化点を有する。ASTM D-3461への修正は、鉛のボールの代わりの適切な寸法のステンレス鋼のボール、加熱室全体の窒素パージングの存在から成り、そして試験は180℃より高い温度に行われ得る。

本明細書及び請求の範囲を通じて軟化点は、他に特に述べない限り修正ASTM D-3461に従って決定された温度を意味することを意図される。

本明細書及び請求の範囲を通じて炭化水素材料は、水素4~16重量%;炭素が少なくとも80重量%、さらに好ましくは少なくとも85重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%;窒素0~3重量%;及び硫黄0~4重量%を有する材料を意味する。重量%は全て炭化水素材料の全重量に基づく。炭化水素材料は石油またはコールタールから誘導されたピッチでありことができる。

本明細書及び請求の範囲の目的のためのWFE法は、薄いフィルムを高温及び減圧にさらしてより低い分子量若しくはより容易に揮発される成分をより高い分子量若しくはより重い残留物から蒸発させる全ての方法を含む。WFE法はさらに狭義には、水銀(Hg)50~1000ミクロン、好ましくはHg100~950ミクロンの圧力を同時に与えながら加熱した表面に層を形成することを含む。加熱表面のための温度は一般に316~454℃(600~850°F)、好ましくは343~427℃(650~800°F)、そしてさらに好ましくは371~

404℃(700~760°F)の範囲である。一般にこの層は0.0254~0.254cm(0.01~0.1インチ)、好ましくは0.0508~0.127cm(0.02~0.05インチ)の範囲の厚さを有する。略号「WFE」はワイブドフィルムエバポレーター(wiped film evaporator)が1種のそのようなWFE法を実行するために使用できるので選ばれた。

## 2. 従来技術の説明

本発明は一般に炭化水素材料を扱うが、本発明はさらに詳細には、ピッチ状材料を1つの軟化点から他の軟化点に転化してそれらを適切な炭素繊維先駆物質に

することに関する。本発明の炭化水素前駆体材料は好ましくは炭素繊維のメルトブローにおいて最も適切に使用される。メルトブローイング技術の例はMatsubaraへの米国特許第4,285,655号、Madamiへの4,295,809号、Hardingへの3,825,380号、及びSawranらへの4,497,789号中に見出すことができる。

ピッチの酸化は低分子種の、ピッチに基づく材料をより高い分子量およびより高い軟化点の材料へ転化するのに有用であることが知られている。このことは石油残留物から誘導された屋根材フラックスの場合には特に真実である。

Conocoはあるメソフェーズ前駆体の酸化が、メソフェーズ材料に熱ソーキングして転化できる材料につながることを報告している。このことは1990年1月9日発行のRomineらの米国特許第4,892,642号（表題：メソフェーズの製造方法）、及び1990年1月9日発行のFuらの米国特許第4,892,641号（表題：メソフェーズピッチの製造方法）中に報告されている。それぞれの特許において、実質的にメソフェーズピッチを含まない炭素質の供給原料が酸化的に反応性の散布ガスの存在下に高温に加熱される。酸化された等方性の炭質原料の引き続くヒートソーキング及び熱処理は実質的な量のメソフェーズを生ずると報告されている。

コールタールピッチのエアブローイング反応 1. 空気ブローイングによって変性されたピッチの特性 (Maedaら、Ext. Abst. Nineteenth Biennial Conference on Carbon、ペンシルバニア州University Park、180頁(1989年))との表

題の論文において、大阪ガス有限会社の調査は石油由来の炭質材料の空気ブローイングによって等方性のピッチが生成することを報告している。エアブローイングは石油由来の炭質材料の軟化温度及びコーキング値を上げる認められた手順として報告されている。従って、この手順は等方性の一般目的用炭素繊維のための前駆体ピッチを製造するために適切で望ましいと主張されている。

Barrらの「ピッチの穏やかな酸化の間の化学変化」、Carbon、第16巻439～444頁(1978年) (Sawranらへの米国特許第4,49

7, 789号の第4欄49~51行に引用されている)において、著者は完成した石油ピッチの反応性をコールタールピッチと比較して穏やかに酸化することによって測定した。通常、WFE法は好ましくは高い真空で実施され、そして酸化はされない。

クレハ等に帰属するアマギらへの米国特許第3, 917, 806号(1975年6月6日のFR, A, 2250705号の対応物)は多孔質のピッチ材料を使用し、次にピッチを酸化(安定化)しそして600℃より高い温度で炭化して水蒸気によって活性化され得る多孔質の炭素材料を得る。

Ta Wei Fu及びManfred Katzの米国特許第4, 999, 099号は $O_2$ 、 $O_3$ 、 $H_2O_2$ 、ギ酸蒸気、及び/または塩酸蒸気より成る群から選択される酸化性成分と不活性ガスとを含む散布ガスを同時に通しながら炭素質の供給原料をメソフェーズ生成温度に加熱して、炭素繊維の製造に特に適していると報告されているメソフェーズピッチを製造する方法を開示する。この方法は散布ガスの結果としての部分的酸化及び揮発性成分の部分的除去を含む。散布ガスとピッチとの間の混合または相互関係を改善するいかなる方法も開示されていない。本発明と対照的に、099号の開示した目的はメソフェーズを造る。

1980年6月24日に発行のChwastiakの米国特許第4, 209, 500号は混合及びピッチを通る不活性ガスの通過を伴って、炭質原料を加熱する、高メソフェーズ含量のピッチの製造方法を開示する。

米国特許第3, 976, 729号及び4, 017, 327号(いずれもLewisらに発行)は炭質出発材料を熱処理すると同時に攪拌することを含む。Koppers Company Inc. のDE第2221707号及びDE第2

357477号、特許出願には、等方性の炭素繊維の製造が開示されている。炭素繊維用の出発材料は最初に酸素で酸化され、そして次に真空蒸留されて非酸化のより低い沸点の成分が除去される。Kopperへの米国特許第4, 066, 737号において、芳香性蒸留物(炭化水素材料)を空気中で酸化してピッチを得る方法が開示される。その後、ピッチをさらに蒸留して低沸騰成分を除去することによって適切な軟化点及び粘度を有するピッチを得る。この方法は液体の芳香

性蒸留物を炭素繊維前駆体の製造に適したピッチへと転化する。

本発明の目的の一つはWFE法が行われる速度を増加することである。WFE法は本発明において低軟化点の炭化水素材料の軟化点を増加するために使用される。例えば、ほぼ121℃(250°F)の軟化点を有する炭化水素材料はWFE法によってより低分子量のより揮発性の成分を除去してより高い軟化点の炭素繊維前駆体材料を製造するための成分を増加できる。そのような方法の例は1985年2月5日発行の米国特許第4,997,789(代理人名簿番号39020US)及び1991年2月26日発行の4,996,037号に開示されている。

次の表Iにおいて特徴づけられるようなピッチをWFEにおいて処理して、安定化できる炭素繊維へのメルトブローイングに適した、表IIに与えられるような炭素繊維前駆体材料を製造することができる。同様に処理された他のピッチは表IIに記載のものの土範囲内の特性を生じる。

表 I		
商業的ピッチ (A-240) についての代表的分析		
試験	方法	代表値
軟化点 (°C)	修正ASTM D-3461	> 105°C
密度 g/cm <sup>3</sup> , 25°C	ベックマン ピクノメーター	1.23
コーキング値 (重量%)	ASTM D-2416	52
フラッシュ, C O C, °C	ASTM D-92	312
灰分 (重量%)	ASTM D-2415	< 0.1
トルエン不溶分 (重量%)	ASTM D-4072	8
キノリン不溶分 (重量%)	ASTM D-2318	< 0.5
硫黄 (重量%)	ASTM D-1552	2.5
炭素 (重量%)		91
水素 (重量%)		6
蒸留 (重量%)	ASTM D-2569	
0~270°C		0
270~300°C		0
300~360°C		2.45
比熱	計算値	
-5°C		0.271 cal/g
38°C		0.299 cal/g
93°C		0.331 cal/g
140°C		0.365 cal/g
粘度 (cP)	ブルックフィールド LTV粘度計 スピンドル #18	
RPM		
163°C (325°F) 1. 5		2734
177°C (350°F) 1. 5		866
191°C (375°F) 1. 5		362
204°C (400°F) 3. 0		162



表 I I		
炭素繊維前駆体材料の特性		
特性	ASTM試験番号	値
軟化点	修正ASTM D-3461	少なくとも249
トルエン不溶分(重量%)	D-4072	20~40
コーキング値(重量%)	D-2416	65~90
ヘリウム密度(g/cm <sup>3</sup> )	※	約1.25~1.35
硫黄(重量%)	D-1552	0.1~4.0
炭素(重量%)		90~95
水素(重量%)		3~7
灰分	ASTM D-2415	<0.1
キノリン不溶分(重量%)	ASTM D-2318	<0.5
※ヘガマソピカメーターで測定(g/cm <sup>3</sup> 25℃)		

従って、商業的に有用な速度で均一な軟化点の炭化水素材料を高い収率で製造する方法を提供することが本発明の目的の一つである。米国マサチューセッツ州のWalthamのArtisan Industries, Inc. または米国ニューヨーク州のRochesterのSoybron Corporationの部門のThe Pfaunder Co. によって販売されるもののようなWFEについて本発明で達成できる商業的に有用な処理量は少なくとも3 lb/時/ft<sup>2</sup>、好ましくは少なくとも5 lb/時/ft<sup>2</sup>、そして最も好ましくは少なくとも7 lb/時/ft<sup>2</sup>である。

A-240のような材料をメルトブローイングまたは溶融紡糸のために有用な炭素繊維前駆体原料へ転化できる速度を増加することが本発明の他の目的である。1982年12月3日発行提出の米国特許第4,497,789号(代理人名簿番号39020US)に、A-240ピッチ及びほぼ121℃(250°F)の軟化点を有する特徴のピッチを232~276℃(450~530°F)の範囲の軟化点を有する材料へ転化するいくつかの方法が開示される。炭素繊維前駆体原料を製造するための好ましい方法はWFEの使用を含む。メルトブローイングできる炭素繊維前駆体材料を製造するためのWFEの使用は1991年2月26日発行の米国特許第4,996,037号に開示される。

121℃(250°F)の軟化点の等方性ピッチを採用し、そしてそれをWFE

法に導入すれば、WFEからの生産速度はおおよそ3~5 lb/時/ft<sup>2</sup>である。従って、ピッチをWFEと組み合わせしてより高い軟化点へ加工できる速度を増す方法を見つけることが望ましい。

本開示を基礎として明らかにされるこれらの及び他の目的は本発明の方法によって達成できることが分かった。

## 発明の概要

### 1. 発明の一般的説明

我々は、WFE法速度において測定し得る増加を観察するためには、酸化されたピッチ及び実質的に酸化されていないピッチから成る混合物中において、酸化されていないピッチ単独の軟化点よりも-16℃ (2°F) 軟化点が増加した実質的に酸化されたピッチが通常必要であることを見出した。明らかに、酸化されたピッチの体積画分が増加するにつれ、そして/または酸化されたピッチの画分の軟化点が増加するにつれ、WFE法が実行できる速度が増加する。本発明の理解の目的のために重要でありかつ驚くべきことは、もしあまりに酸化されると探究されるピッチ繊維前駆体材料はメルトブローイング法に必要で適切な特性を有しない場合がある。何かがメルトブローのダイ中で加工されるピッチに添加されたときはいつでも、そのような添加は製造される繊維に劇的で不利な影響を有し得ることを認識することが重要である。

我々は、WFE法におけるその加工速度をメルトブロー法でそれから製造される繊維への悪影響なしに増加するように、等方性のピッチを部分的に酸化することが可能であることを見出した。

本発明の一例は次のことを含んで成る：炭化水素を最初に酸化してその軟化点を110~138℃ (230~280°F) の範囲から他の121~149℃ (250~300°F) の範囲に増加する。続いてこの酸化された材料の一部を、この材料またはそれと相溶性の材料のいずれかのうちの酸化されていない部分を十分に混合し、混合物を形成してそれをWFEに通す。本発明の驚くべきそして予期されない利点は、材料がWFEを通ることができる速度が収率の損失なしに実質的に増加できることである。重量百分率の収率は本方法で変化しないが、炭素繊維前駆体として適切な炭化水素種を得ることができる速度が驚異的にそして

## 劇的

に増加する。すなわち、WFE中の滞留時間が、炭素繊維前駆体材料またはそれからつくられる製品の質を損なうことなく実質的に減少する。

初期または出発等方性ピッチを部分的に酸化する多くの方法が本技術分野で公知である。しかし、有用であるためにはそのような酸化によって得られた軟化点が $\pm 15^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 5^{\circ}\text{F}$ ) 以下、好ましくは $\pm 17^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{F}$ ) 未満、理想的には $\pm 17^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 1^{\circ}\text{F}$ ) 以下の平均標準偏差に制御できるべきである。そのような部分的に酸化された等方性ピッチは好ましくはさらに加工することなく直接WFE法へ移すことができる。代わりに、そして本発明の範囲内の方法では、初期または出発等方性ピッチの一部を酸化し、そして次にブレンドまたは混合することによってそのような酸化された等方性のピッチを、そのような混合物をWFE法を通す前に初期等方性ピッチ中に酸化されたブレンド成分として分布させる。少なくとも1つの酸化されたブレンド成分及び初期若しくは出発等方性ピッチを含んで成る混合物が実施例においてさらに詳細に議論される。酸化されたブレンド成分少なくとも10～60体積%及び初期等方性ピッチ90～40重量%を含んで成る混合物が本発明に特に適している。

## 2. 本発明の実用性

広く、本発明はWFE法によって達成し得る生産速度を増加することに関する。

本発明の重要な特徴として、ピッチー繊維前駆体材料は石炭または石油ベースのピッチから製造される。本発明に適したピッチ繊維前駆体材料はメルトブローイングに適するように意図されており、従ってあるしつかりした拘束を満たさなければならない。本発明に最も適した等方性のピッチはSawranらへの米国特許第4,497,789号中に開示されている。従来の文献に記述される等方性ピッチは安定化及び炭素化を容易にするために好ましくは十分なアルファ及びベータ炭素を有している。芳香族核上のアルファ及びベータアルキル炭素の損失を最小化するために、WFE法が採用される。さらに、本発明の好ましい等方性ピッチ（加工前及び後）は5重量%未満、さらに好ましくは2重量%未満、理想

的には1重量%未満のメソフェーズを有する。驚いたことにそして予期せずに我々は、酸化によってWFE法における等方性ピッチから揮発性成分を除去できる

速度を増加でき、そしてアルファ及びベータ脂肪族炭素の激しい損失なくピッチの軟化点を増加できることを発見した。WFE法についての処理量の好ましい測定方法はWFE法において入手できるフィルム表面積の関数として処理量を標準化することである。これは、フィルムまたは層が生じる表面積が増加するにつれてWFE法が増加した処理量を有することを考慮に入れたものである。例えば、約0.08 cm (0.03 インチ) の厚さを有する初期層を生じる12448.6 cm<sup>2</sup> (13.4 平方フィート) の加熱表面を有するWFEは25.4 kg/時 (56 lb/時) の範囲の炭素繊維前駆体材料製造速度を有することが発見された。しかし、等方性ピッチ供給材料を軟化点116から約135℃へ (240から約275°Fへ) 少なくとも部分的に酸化した後、70%の酸化されていない等方性ピッチとブレンドした時、炭素繊維前駆体材料のWFE法の製造は40.8 kg/時 (90 lb/時) に増加した。

一般に、ピッチが酸化されるときはいつでも、修正ASTM D-3461に従って測定された軟化点の増加が観察される。

我々は、初期等方性ピッチが部分的に酸化されてその軟化点が少なくとも-17℃ (2°F)、好ましくは少なくとも-12℃ (100°F)、そしてさらに好ましくは少なくとも-7℃ (20°F)、そして一般には-17°~-1℃ (2~30°F)、好ましくは-17~4℃ (2~40°F) の範囲で増加した場合には、そのように部分的に酸化されたピッチはそのような処理前に少なくとも部分的に酸化されていない場合よりも (開示に記述、定義されるように) さらに迅速に加工できることを我々は発見した。

しかし、利益を減ずる点が存在する。もしあまりに多くの酸化がなされると、そのときはその部分的に酸化されたピッチ材料はもはやピッチ繊維前駆体材料として適切ではない。本発明について驚きでありそして興味あることは、WFE法の後に繊維前駆体材料として適切であるために、最初に等方性ピッチにおいて実行できる酸化の量が存在することである。過度の酸化はWFE法の処理量を改善

し得るが、WFE法の後に製造される最終材料の粘度によって、メルトブローイングまたは溶融紡糸用のピッチ繊維前駆体材料としての使用に不適切になる。炭素繊維前駆体材料を製造するために適切な等方性ピッチの232℃(450°F)

における溶融粘度は50cP~300cPの範囲である。

この適切に酸化された等方性ピッチ材料は、表Iに示すように単独または酸化されていない等方性ピッチと混合されているかのいずれかで、メルトブローできる炭素繊維前駆体材料のWFEによる製造を実質的に増加する供給原料を得ることを発見した。「実質的に」とは、「測定し得る」ことを意味し、そして好ましくは少なくともWFE法の速度の1%の増加、そしてさらに好ましくは少なくとも2~100%の増加を意味する。

本明細書及び請求の範囲において重量（または体積）百分率が述べられる時はいつでも、重量（または体積）百分率は全組成物を基準とする。混合物の場合は、体積百分率が明確に示されていない限り混合物の全重量に基づく。選択された適切な部に依存して合計で100を超える重量百分率が存在する場合は、そのような組成物は本発明のために意図する範囲外である。

#### 実施例

本発明に適した、等方性のピッチを酸化する方法は次のものを含んで成る。121℃(250°F)の軟化点の溶融WFEピッチ供給原料のスリップ流れ(slipstream)をプラグ流れ酸化反応器にポンプ輸送した。反応器は気体及び液体系の効率的な混合のために特に設計された静的混合要素を含む。反応器の長さとはほぼ20分間の液体滞留時間、及び少なくとも2.13cm/秒(0.07ft/秒)の液体速度を維持するように成形されている。

加熱空気を反応器入口で液体流れ中に分散させた。ピッチ供給原料のポンドあたり、ほぼ1標準立法フィートの空気を導入した。次のパラメーターは溶融ピッチ供給原料の効率的で制御された酸化に特に効果的であると発見された。

反応器温度℃(°F): 260~343(500~650)

反応器圧力(psi): 10~90

反応器を出るとき、そしてWFE装置に入る前に、 $146^{\circ}\text{C}$  ( $295^{\circ}\text{F}$ ) の軟化点の溶融され酸化されたピッチは廃ガスから分離され、そして $121^{\circ}\text{C}$  ( $250^{\circ}\text{F}$ ) の軟化点の溶融WFEピッチ供給原料と組み合わせられて、酸化されていないピッチ中に酸化ピッチが全体に混合された30重量%ブレンドを形成する。匹敵するWFE操作パラメーターで、このブレンドされた供給原料は炭素繊維前駆

体ピッチの製造速度を酸化されていないピッチ単独のものに対してほぼ60% (すなわち、 $4.2\text{ lb/時/ft}^2$  から  $6.7\text{ lb/時/ft}^2$  へ) 増加できる。

#### 変型

議論した特定の組成物、方法または態様は本明細書によって開示された発明の単なる例示であることを意図している。これらの組成物、方法または態様の変法は本明細書の教示を基に、本技術分野の当業者に容易に明らかであり、そしてそれらは本明細書中に開示された発明の一部として含まれることが意図される。さらに本発明によって、他の添加剤が炭化水素原料に添加されてその酸化特性をさらに改善し得ることも期待される。例えば、に対して1980年3月11日発行のD. D. Carlosの米国特許第4, 192, 812号; 1980年4月22日発行のD. D. Carlosの米国特許第4, 199, 431号; 1982年6月24日発行のR. H. Womblesらの米国特許第4, 456, 524号及び1985年10月1日発行のD. D. Carlosの米国特許第4, 544, 411号に記述される分枝鎖炭化水素及び他の材料は炭化水素種の酸化を触媒することが公知である。この態様の他の変法は分子酸素以外の物質を酸化剤として加えることから成る。適切で可能な酸化剤の例は窒素酸化物、オゾン、及び硝酸等のようなニトレートである。本発明の他の変型はポリエチレンまたはポリプロピレンのようなポリマーを本発明において製造される炭素繊維前駆体材料に加えることである。そのような添加は、材料が炭化水素材料をWFE内に導入するすぐ前に加えられるので、酸化前または酸化に続いて起こる。望ましくはないが、可能な変型はWFE内の処理に続いて (ただし、溶融紡糸またはメルトプロ

ーイングの前) ポリエチレンまたはポリプロピレンを導入することである。好ましい混合方法は押出機による。本発明によって期待される他の方法はWFE法の代わりに熱可塑性材料の脱ガスに適切な脱蔵 (devolatilizing) スクリューフィーダーを使用して脱ガス押出機の処理量を増加できることである。本発明の他の変法において、静的ミキサー以外のミキサーが、それらがA-240様ピッチ全体に分散された必要量の微小な泡を製造することを条件に、使用できる。

前記より低軟化点の炭化水素材料が石油に基づくピッチである、改善された方法は、次の特性を有することを特徴とする：軟化点 (修正ASTM D-3461による) : 105℃より大；密度 (ベックマンピクノメーターによる) : 0.9~1.5 g/cm<sup>3</sup>, 25℃；コーキング値 (ASTM D-2416による) : 40~70重量%；引火点, COC (ASTM D-92による) : 250~375℃；灰分 (ASTM D-2415による) : 0.1重量%未満；トルエン不溶分 (ASTM D-4072による) : 3~12重量%；キノリン不溶分 (ASTM D-2318による) : 0.5重量%未満；硫黄 (ASTM D-1552による) : 1~4重量%；炭素 : 72.8~109.2重量%；及び水素 : 4.8~7.2重量%。

好ましい方法において、炭化水素材料は4~16重量%の範囲の水素；少なくとも80重量%、さらに好ましくは少なくとも85重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%の範囲の炭素；0~3重量%の範囲の窒素；及び0~4重量%の範囲の硫黄を有する。重量百分率は炭化水素材料の全重量に基づく。炭化水素材料は石油またはコールタール由来のピッチであることができる。好ましい酸化反応体は空気である。

温度、圧力または組成のような方法のパラメーターの明示の範囲は、それぞれの方法パラメーターと関連する全ての明示の範囲、並びに全てのそのような明示の範囲内の全ての範囲のそれぞれのそのような方法パラメーターのためのそれぞれ及び全ての値を本明細書中に明確に組み込むことを意図する。例えば、-17~100℃ (0~212°F) の温度範囲は、-17~100℃ (~212°F)

の温度範囲内にある10℃(50°F)のような全ての温度、及び-17~100℃(0~212°F)の温度範囲内にある10~24℃(50~75°F)のようすべての範囲を含むことを意図する。

#### 請求の範囲

1. 炭化水素材料を空気で酸化してピッチを得、前記ピッチをさらに蒸留し低沸点成分を除去して適切な軟化点及び粘度を有するピッチ生成物を得る方法において、

WFE法によって低沸点成分を除去すること、及び前記炭化水素材料の少なくとも一部を前記WFE法に導入する前に部分的に酸化すること、ただし前記WFE法に影響する他の全ての因子が一定に保たれるときに、前記酸化が前記WFE法のための速度が増加するのに十分な程度であることを改善点とする、前記の方法。

2. 前記炭化水素材料を分子酸素以外の酸化剤によって部分的に酸化することを含む、請求項1に記載の改善された方法。

3. 前記炭化水素材料が次の特性：

軟化点(修正ASTM D-3461による)：105℃より大

密度(バックマンピクノメーターによる)：0.9~1.5 g/cm<sup>3</sup>

、25℃；

コーキング値(ASTM D-2416による)：40~70重量%

引火点，COC(ASTM D-92による)：250~375℃

灰分(ASTM D-2415による)：0.1重量%未満

トルエン不溶分(ASTM D-4072による)：3~12重量%

キノリン不溶分(ASTM D-2318による)：0.5重量%未満

硫黄(ASTM D-1552による)：1~4重量%

炭素：72.8~109.2重量%

水素：4.8~7.2重量%

を有することを特徴とする石油に基づくピッチである、請求項1に記載の改善された方法。



4. 前記炭化水素材料の前記部分的な酸化が、修正ASTM D-3461に従って測定して前記炭化水素材料よりも高い軟化点を有する前記酸化された炭化水素材料のある量を前記炭化水素材料に混合することによって混合物を形成することから成り、ここで、前記量は前記WFE法の生産速度を増加するために十分であり、前記酸化された炭化水素材料の前記量が前記混合物の10~60体積%

を占め、そして前記WFE法内のフィルムが0.0254~0.254cm(0.01~0.1インチ)の厚さを有し、かつ316~454℃(600~850°F)の温度であり、そして前記WFE法内で50~1000ミクロンHgの圧力がフィルムに加えられる、請求項1に記載の改善された方法。

5. 炭化水素材料を酸化してピッチを得、前記ピッチをさらに蒸留して低沸点成分を除去し、適切な軟化点及び粘度を有するピッチ生成物を得る改善された方法であって、(a)前記低沸騰成分をWFE法から成る手段によって除去すること、及び(b)前記WFE法の前に前記炭化水素材料に前記炭化水素材料より高い軟化点を有する部分的に酸化された炭化水素材料の一部を加えること、ここで加える量及び酸化の程度は前記WFE法に影響する他の全ての因子が一定に保たれるときに、前記WFE法のための速度が増加するのに十分な程度である、前記の方法。

6. 請求項1または3記載の方法に従って製造された、前記炭化水素材料よりも高い軟化点を有する部分的に酸化された炭化水素材料。

7. 請求項1または6記載の方法に従って製造された、前記炭化水素材料よりも高い軟化点を有する部分的に酸化された炭化水素材料から製造された炭素繊維。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 93/04952.

International Application No

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>4</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.C1. 5 D01F9/145; C10C3/00		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>2</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.C1. 5	D01F ; C10C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched <sup>4</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>3</sup></b>		
Category <sup>6</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
Y	EP,A,0 084 237 (SAWRAN ET AL) 27 July 1983 see page 12, line 9 - line 28 ----	1-21
Y	FR,A,2 250 705 (KUREHA KAGAKU) 6 June 1975 see the whole document -----	1-21
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document has published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
13 OCTOBER 1993	1993	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	HELLEMANS W.J.R.	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

US 9304952  
SA 75118

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0084237	27-07-83	US-A- 4497789	05-02-85
		US-A- 4927620	22-05-90
		JP-A- 5025712	02-02-93
		US-A- 4671864	09-06-87
FR-A-2250705	06-06-75	None	

EP-0 FORM 2007

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY,  
CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, H  
U, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN  
, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SK, UA, VN

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年10月10日(2000. 10. 10)

【公表番号】特表平8-500383

【公表日】平成8年1月16日(1996. 1. 16)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-506230

【国際特許分類第7版】

C10C 3/06

3/04

D01F 9/145

【F I】

C10C 3/06

3/04 A

D01F 9/145

手 続 補 正 書

平成12年 10月24日

特許庁長官 閣下

1. 事件の表示

平成 6年特許願第506230号

2. 補正をする者

名 称 アシムランド・オイル・インコーポレーテッド

3. 代理人

住 所 東京都千代田区大塚町二丁目2番1号 新大塚ビル206号

ユアサハラ法律特許事務所

電 話 3270-6641~6

氏 名 (8970) 井野上 社 一 夫



4. 補正対象発明の  
明細書

請求の範囲

5. 補正対象発明の  
明細書

請求の範囲

6. 補正の内容

(1) 平成7年2月21日提出の補正書の翻訳文(特許出願: 64条の8)第13~14頁の【請求の範囲】を別紙の通り訂正する。

(2) 同翻訳文第7頁10行の「-16℃(2° F)」を「1. 1℃(2° F)」と訂正する。

(2) 同翻訳文第8頁5~6行を次の通り訂正する:

「が±2. 8℃(±5° F)以下、好ましくは±1. 1℃(±2° F)未満、典型的には+0. 6℃(+1° F)以下の平均標準偏差に収め得るべきである。そのような部分」。

(3) 同翻訳文第9頁13~18行を次の通り訂正する:

「我々は、初発等方性ビッチが部分的に酸化されてその酸化点が少なくとも1. 1℃(2° F)、好ましくは少なくとも5. 6℃(10° F)、そしてさらに好ましくは少なくとも11. 1℃(20° F)、そして一般には1. 1~16. 7℃(2~30° F)、好ましくは1. 1~22. 2℃(2~40° F)の範囲で増加した場合に、その」。

以上

(5: 証)

【請求の範囲】

1. 炭化水素材料を空気で酸化してより高分子量の炭化水素材料を得、これをさらに高留し低沸点成分を除去して適切な軟化点及び粘度を有する炭化水素生成物を得る方法において、

ワイブドフィルムエバポレーター(WFE)法によって低沸点成分を除去すること、及び前記炭化水素材料の少なくとも一部を前記WFE法に導入する前に部分的に酸化すること、ただし前記WFE法に影響する他の全ての因子が一定に保たれるときに、前記酸化が前記WFE法のための温度が増加するのに十分な温度であることを特徴とする、前記の方法。

2. 前記炭化水素材料を分子留法以外の酸化剤によって部分的に酸化することを含む、請求項1に記載の改善された方法。

3. 前記炭化水素材料が次の特性:

軟化点(修正ASTM D-3461による): 105℃以上

密度(40℃のオクタノールによる): 0.9~1.5g/cm<sup>3</sup>, 25℃

コーキング値(ASTM D-2411による): 40~70重量%

引火点, C.O.C(ASTM D-91による): 250~375℃

炭分(ASTM D-2411による): 0.1重量%未満

トルエン不溶分(ASTM D-4072による): 3~12重量%

キノリン不溶分(ASTM D-2271による): 0.5重量%未満

硫黄(ASTM D-1151による): 1~4重量%

灰分: 72.9~100.2重量%

水素: 4.8~7.2重量%

を有することを特徴とする石油に基づくビッチである、請求項1に記載の改善された方法。

4. 前記炭化水素材料の前記部分的な酸化が、修正ASTM D-3461に従って測定して前記炭化水素材料よりも高い軟化点を有する前記酸化された炭化水素材料を製造し、この酸化された炭化水素材料は別の用途で使用するか、または酸化された炭化水素材料のある量を前記炭化水素材料に混合することによ

って混合物を形成することによって使用され、ここで、前記炭化水素材料の生産速度を増加するために十分であり、前記酸化された炭化水素材料の貯蔵量が前記混合物の10~60体積%を占め、そして前記WFE法内のフィルムが0.0254~0.254cm(0.01~0.1インチ)の厚さを有し、かつ316~454℃(600~550°F)の温度であり、そして前記WFE法内で50~1000ミクロンHgの圧力がフィルムに加えられる、請求項1に記載の改善された方法。

5. 炭化水素材料を酸化してより高分子量の炭化水素材料を得、これをさらに高留して低沸点成分を除去し、適切な軟化点及び粘度を有する炭化水素生成物を得る改善された方法であって、(a)前記低沸点成分をWFE法から成す手段によって除去すること、及び(b)前記WFE法の前に前記炭化水素材料に前記炭化水素材料より高い軟化点を有する部分的に酸化された炭化水素材料の一部を加えること、ここで加える量及び酸化の割合は前記WFE法に影響する他の全ての因子が一定に保たれるときに、前記WFE法のための温度が増加するのに十分な程度である、前記の方法。

6. 請求項1または3記載の方法に従って製造された、前記炭化水素材料よりも高い軟化点を有する部分的に酸化された炭化水素材料。

7. 請求項1または3記載の方法に従って製造された、前記炭化水素材料よりも高い軟化点を有する部分的に酸化された炭化水素材料から製造された膜層構造。